

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



JG903 U.S. PRO  
09/852106  
05/09/01

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 22 986.7

**Anmeldetag:** 11. Mai 2000

**Anmelder/Inhaber:** Aventis CropScience GmbH, Berlin/DE

**Bezeichnung:** Kombinationen von Pflanzenschutzmitteln mit anionischen Polymeren

**IPC:** A 01 N 57/20

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 25. Januar 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hof

- 1 -

Aventis CropScience GmbH

11. Mai 2000  
ACS61563 IB/FN/ht

applikation zurückgegriffen werden, alternativ besteht die Möglichkeit der Unterdosierung. Alle diese Vorgehensweisen sind jedoch aus verschiedenen Gründen wenig attraktiv und unwirtschaftlich. Bei der Splittapplikation muß die Wirkstoffformulierung mindestens zweimal aufgebracht werden; das ist zeit- und arbeitsintensiv. Beim Überdosieren eines Wirkstoffs entstehen Mehrkosten, im Fall einer Unterdosierung wird die Gefahr eines Minderertrags aufgrund einer nicht ausreichenden Kontrolle von Schadorganismen eingegangen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Kombinationen von Pflanzenschutzwirkstoffen mit solchen polymeren anionischen Hilfsstoffen, die eine kontrollierte Abgabe ("controlled release") eines Wirkstoffs ermöglichen. Die Kombinationen sind in der Lage, Kulturselektivitäten zu erhöhen und Antagonismen zu verhindern und ergeben besonders gute Resultate bei Herbiziden, insbesondere bei Mischungen von Herbiziden mit Wachstumsregulatoren und Safenern.

Es ist bekannt, daß bei der Applikation von verschiedenen agrochemischen Produkten, beispielsweise Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, Pflanzenwachstumsregulatoren, Safenern oder Düngemitteln diverse Applikationsprobleme, Minderwirkung aufgrund antagonistischer Wechselwirkungen zwischen zwei und mehr Wirkstoffen sowie mangelnde sogenannte Kulturverträglichkeit und damit verbunden unerwünschte Pflanzenschäden auftreten können. Bekannt ist, daß diese Phänomene häufig bei der sogenannten Blattapplikation zu beobachten sind, und dabei wiederum insbesondere bei Herbiziden oder auch der Mischung von Herbiziden mit Safenern und/oder Wachstumsregulatoren.

Um dies zu vermeiden, wurden im Falle von antagonistischer Minderwirkung beispielsweise eine sogenannte Splittapplikation bzw. eine Überdosierung des antagonisierten Wirkstoffs empfohlen. Im Fall von knapper Selektivität oder mangelnder Kulturverträglichkeit kann oftmals ebenfalls auf eine Splitt-

- 2 -

applikation zurückgegriffen werden, alternativ besteht die Möglichkeit der Unterdosierung. Alle diese Vorgehensweisen sind jedoch aus verschiedenen Gründen wenig attraktiv und unwirtschaftlich. Bei der Splittapplikation muß die Wirkstoffformulierung mindestens zweimal aufgebracht werden; das ist zeit- und arbeitsintensiv. Beim Überdosieren eines Wirkstoffs entstehen Mehrkosten, im Fall einer Unterdosierung wird die Gefahr eines Minderertrags aufgrund einer nicht ausreichenden Kontrolle von Schadorganismen eingegangen.

Die US 5,428,000 offenbart Wirkstoffzusammensetzungen, die ein Herbizid für breitblättriges Unkraut und ein Herbizid für schmalblättriges Unkraut aufweisen. Dabei ist das Herbizid für schmalblättriges Unkraut ladungsneutral, das Herbizid für breitblättriges Unkraut ist dagegen anionischer Natur und liegt in Kombination mit einem hydrophilen Polymer vor, das ein Copolymer entstanden aus einer ammoniumhaltigen Verbindung und einer nicht-ammoniumhaltigen Verbindung ist. Die ammoniumhaltige Verbindung ist dabei im allgemeinen abgeleitet von aromatischen und nicht-aromatischen Sticksstoffheterocyclen, Ammonium-derivaten der Acrylsäure und Benzylammoniumverbindungen. Die Polymere sind somit ausschließlich Polymere, die das quaternäre Sticksstoffatom nicht in der Polymerhauptkette enthalten. Die hydrophilen Polymere, die verwendet werden, sind ausschließlich Copolymere des vorstehend dargestellten Typs. Als Herbizide für schmalblättriges Unkraut werden Sethoxydim, Alloxdim, Fluazifop, Quizalofop oder Fenoxaprop verwendet, für breitblättriges Unkraut ist die Verwendung von Bentazon, Imazaquin, Acifluorfen, Fomesafen, Chlormuron, Imazethapyr, Thifensulfuron und 2,4-D beschrieben.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Formulierungen von Pflanzenschutzwirkstoffen bereitzustellen, mit denen sich der Zwang zu Splittapplikationen und Über- oder Unterdosierung vermeiden lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Kombination mindestens eines kationische funktionelle Gruppen aufweisenden agrochemischen Wirkstoffs, insbesondere

- 3 -

eines Herbizids, mit einem anionischen Polymer unter Ausbildung von elektrostatischer Wechselwirkung zwischen diesen Komponenten zur kontrollierten Abgabe dieses Wirkstoffs.

5 Es wurde gefunden, daß sich Probleme wie knappe Selektivität bzw. mangelnde Kulturerträglichkeit oder durch Antagonismus hervorgerufene Minderwirkung durch Kombination bestimmter anionischer Polymere mit einem agrochemischen Wirkstoff bzw. Wirkstoffen vermeiden lassen.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Applikation der erfundungsgemäßen Kombination zur Kontrolle von unerwünschten Schadorganismen, insbesondere von unerwünschten Gräsern und Unkräutern.

Der Begriff "Polymer" in der vorliegenden Erfindung umfaßt dabei sowohl Oligo- 15 und Polymere als auch Homo- und Copolymere bzw. -oligomere der entsprechenden Monomere, also Moleküle mit einem niedrigen Polymerisationsgrad ebenso wie solche mit einem hohen Polymerisationsgrad. Die Molekulargewichte  $M_N$  der erfundungsgemäß als Polymere einsetzbaren Verbindungen liegen dabei bei Mindestwerten von 500.

20 In der erfundungsgemäßes Polymer-Wirkstoff-Kombination geht der agrochemische Wirkstoff eine attraktive, reversible zwischenmolekulare Wechselwirkung mit dem Oligo- oder Polymeren ein. Bei diesen Wechselwirkungen handelt es sich um elektrostatische Wechselwirkungen. Der agrochemische Wirkstoff kann dabei ein Wirkstoff sein, der eine Teilselektivität aufweist. Alternativ kann auch ein Wirkstoff, der in einem vorgeschenen Wirkstoffgemisch 25 eine antagonistische Wirkung aufweist, in Wechselwirkung mit dem Polymer gebracht werden. Auch zwei oder mehrere Wirkstoffe in einem Wirkstoffgemisch können dabei in eine solche Wechselwirkung eingebbracht werden.

30 Geeignete Polymere, die die oben erwähnten funktionellen Gruppen enthalten können, sind Polymere organischer Natur, beispielsweise Lignine und Polymere

- 4 -

Bei den erfundungsgemäß eingesetzten anionischen Polymeren handelt es sich um Moleküle, die oberflächenaktiv sind. Aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften lassen sie sich in Wasser und/oder organischen Solventien dispergieren, emulgieren oder lösen. Vorzugsweise lassen sich die Polymere lösen, wobei die bevorzugten Lösungsmittel polare protische und polare aprotische organische Lösungsmittel und Wasser sind. Es ist meist bevorzugt, wenn sich die Polymere in Wasser lösen.

Für die erfundungsgemäß Kombinationen geeignete Polymere haben die 5 Eigenschaft, nur langsam oder überhaupt nicht in den Schadorganismus einzuwandern, was im allgemeinen etwa über das Blatt oder die Wurzel geschieht. In der Regel liegt die Aufnahm- oder Penetrationsrate der erfundungsgemäß eingesetzten Polymere zwischen 10 und 80%, vorzugsweise deutlich unter 50 % in 24 Stunden.

10 Für die erfundungsgemäß eingesetzten Polymere weisen negativ geladene funktionelle Gruppen auf. Im allgemeinen liegt das durchschnittliche Molekulargewicht  $M_N$  der erfundungsgemäß verwendeten Polymere bei Werten von  $\geq 500$ , vorzugsweise bei Werten von etwa 1.000 bis 1.000.000. Diese Polymere werden in üblichen 15 Polymerisationsreaktionen dargestellt, beispielsweise Polyadditionen, Polykondensationen, radikalischen und ionischen Polymerisationen und metallkomplexbasierten Polymerisationen. Geeignet sind auch gegebenenfalls modifizierte natürliche Polymere, beispielsweise Oligo- und Polypeptide sowie Oligo- und Polysaccharide.

20 Geeignete negativ geladene funktionelle Gruppen sind Carboxylat- ( $\text{COO}^-$ ), Sulfonat- ( $\text{SO}_3^-$ ), Sulfat- ( $\text{OSO}_3^-$ ) und Phosphonatgruppen ( $\text{P}(\text{O})\text{O}_2^{2-}$ ).

25 Geeignete Polymere, die die oben erwähnten funktionellen Gruppen enthalten können, sind Polymere organischer Natur, beispielsweise Lignine und Polymere

1  
5

auf Basis von Allyl-, (Methacryl- und Vinylmonomeren und Polymeren anorganischer Natur, beispielsweise Silicate.

Beispiele für bevorzugte Polymere umfassen sulfoniertes und sulfatisiertes Lignin, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylacetat, Polycarbonate, Polyester, Polyaspartate, Phospholipide und Polysaccharide.

Weitere geeignete, anionische Polymere sind einem Fachmann bekannt. Im allgemeinen wird auf kommerziell erhältliche Produkte zurückgegriffen werden.

Für die vorliegende Erfindung geeignete agrochemische Wirkstoffe weisen funktionelle Gruppen auf, die eine negative Partialladung tragen und in kationische Funktionen überführt werden können. Die Wirkstoffe können bereits vor der Formulierung als Kationen vorliegen. Es ist aber auch möglich, daß diese Wirkstoffe erst während der Formulierung oder der Herstellung der sogenannten Tankmischung in Kationen überführt werden, beispielsweise durch Protonierung oder durch Abstraktion von Gruppen oder Gegenionen, während dieser Vorgänge.

Geeignete kationische Wirkstoffe zur Anwendung in den erfundungsgemäßen Kombinationen sind solche, die zur Gruppe der Herbizide, Fungizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Safener, Acarizide, Molluskizide und Nematizide gehören

Besonders geeignet zur Kombination mit den anionischen Funktionen enthaltenden Polymeren sind Herbizide, von diesen insbesondere Glufosinat, Glyfoshat, Paraquat, Diquat, Difenzolquat, Metilsulfat, Mepiquat, Chlormequat und Bialaphos. Die vorstehend genannten Wirkstoffe können gegebenenfalls in der üblichen bekannten quaternisierten Form vorliegen, die in den einschlägigen Nachschlagewerken, wie beispielsweise "The Pesticide Manual", CDS Tomlin Ed., British Crop Protection Council, Farnham (GB), 1997, dargelegt sind.

Die erfundungsgemäßigen Kombinationen gestatten eine Verminderung des phytotoxischen Potentials von Wirkstoffen sowie eine Unterdrückung der Antagonierung anderer Wirkstoffe in Mischungen mit diesen. Erfundungsgemäß zu kombinierende Wirkstoffe lassen sich daher gemeinsam mit anderen Wirkstoffen oder als einziger Wirkstoff, gegebenenfalls in Kombination mit den üblichen Zusatzstoffen und Adjuvanten, einsetzen. Beispiele für erfundungsgemäßige Kombinationen werden nachstehend beschrieben. In all diesen Kombinationen ist der Einsatz der oben als besonders oder meist geeignet beschriebenen Wirkstoffe selbstverständlich ebenfalls bevorzugt, auch wenn dies nicht extra erwähnt wird.

10 Die mit dem erfundungsgemäß verwendeten Polymeren kombinierten agro-  
chemischen Wirkstoffe lassen sich mit anderen, gegebenenfalls auch gemäß der  
vorliegenden Erfindung mit Polymeren kombinierten Wirkstoffen, zu Mischungen  
formulieren, die vorteilhafte Resultate ergeben.

15

Herbizide mit Safetern und/oder Wachstumsregulatoren in Kombination mit den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren formuliert, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfindungsgemäß mit diesem Polymeren kombiniert wurde.

Es ist weiterhin bevorzugt, ein oder mehrere Herbizide mit einem sehr schnellen Wirkungsmechanismus mit einem oder mehreren Herbiziden mit einem relativ langsamen Wirkungsmechanismus zu kombinieren, wobei mindestens einer der agrochemischen Werkstoffe erfindungsnormgemäß kombiniert wurde

Weitere bevorzugte Ausführungsformen bestehen aus Herbizidmischungen, die die Kombination Glufosinat/Paraquat, Glufosinat/Diquat, Glyphosat/Paraquat oder Glyphosat/Diquat enthalten, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfindungsgemäß kombiniert wurde.

- 7 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden ein oder mehrere Graminizide mit einem Safener sowie optionell einem Pflanzenwachstumsregulator gemischt, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfundungsgemäß kombiniert wurde.

Bei den erfundungsgemäßen Kombinationen beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Polymeren und anionischem Wirkstoff bzw. Wirkstoffen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Monomeren und des Wirkstoffs sowie von anderen, einem Fachmann bekannten physikalisch-chemischen Parametern von 0,001:1 bis 1:0,001, vorzugsweise 0,01:1 bis 1:0,01, meist bevorzugt 0,1:1 bis 1:0,1.

In vielen Fällen ist der Zusatz von Adjuvanten, beispielsweise von Ölen, speziellen Solventien, Tensiden oder Tensidgemischen vorteilhaft. Dabei sollen unter Adjuvantien solche Zusätze zu Wirkstoff-Polymer-Kombinationen verstanden werden, die selber nicht aktiv sind, aber die Wirkstoffeigenschaften verstärken. Es eignen sich nichtionische Tenside, beispielsweise solche der allgemeinen Formel RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, in der R ein C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkohol-, Tristyrylphenol-, Tributylphenol-, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylphenol-, Tridecylalkohol-, Glycerid- oder von Rizinusöl abgeleiteter Rest ist.

Solche Substanzen sind beispielsweise erhältlich unter den Namen Genapol® X 060, Suprogenat® T 060. Ebenfalls lassen sich Blockcopolymere auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid einsetzen, beispielsweise die unter den Namen Pluronics® oder Tetrosics® von der BASF vertriebenen Verbindungen.

Solche Substanzen sind beispielsweise erhältlich als Genapol® X und Sapogenat® Reihe der Clariant GmbH und als Soprophor-Reihe der Rhodia GmbH. Ebenfalls lassen sich Blockcopolymere auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid einsetzen, beispielsweise die unter den Namen Pluronics® oder Tetrosics® von der BASF AG vertriebenen Verbindungen.

Auch anionisch oder betainische Tenside lassen sich verwenden. Beispiele für anionische Tenside umfassen Ca-Dodecylbenzylsulfonat, Succinate, phosphatierte, sulfatierte und sulfonierte nichtionische Tenside, etwa solche des vorstehend genannten Typs, und Sorbitate, wobei diese anionischen Verbindungen mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumionen neutralisiert sind. Solche Tenside sind etwa unter dem Namen Genapol® LRO erhältlich.

5 Betainische Tenside sind etwa von der Goldschmidt AG unter dem Namen Tegotain® erhältlich.

10 Ebenfalls geeignet sind kationische Tenside, beispielsweise solche auf Basis quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und tertiärer Sulfoniumsalze, beispielsweise Atlas® G3634 A der Uniquema.

15 Die Menge an Tensid liegt dabei bei Werten von 10 bis 2.000 g/ha, vorzugsweise von 50 bis 2.000 g/ha. Auch der Zusatz von Stickstoffgaben wie Harnstoff, Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Mischungen davon ist häufig vorteilhaft.

20 Beispielsmäßig werden nachfolgend Formulierungen mit erfundungsgemäßen Kombinationen beschrieben.

Es lassen sich Glufosinate (250 – 500 g/ha) mit Paraquat (10 – 400 g/ha) zusammen mit Polyacrylaten (1 – 500 g/ha) einsetzen, um die Herbizidgesamt-wirkung gegenüber einer Kombination der beiden Wirkstoffe ohne ein geeignetes Polymer zu steigern.

Zur Verhinderung von antagonistischer Minderwirkung können Mischungen von Glufosinaten mit Diquat oder Paraquat mit bekannten Polymeren des Cetropon® - Typs der Rhodia GmbH oder des Reax®-Typs der Westvaco kombiniert werden. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere

- 8 -

5 Verbindungen mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumionen neutralisiert sind. Solche Tenside sind etwa unter dem Namen Genapol® LRO erhältlich.

10 Betainische Tenside sind etwa von der Goldschmidt AG unter dem Namen Tegotain® erhältlich.

Ebenfalls geeignet sind kationische Tenside, beispielsweise solche auf Basis quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und terziärer Sulfoniumsalze, beispielsweise Atlas® G3634 A der Uniquema.

Die Menge an Tensid liegt dabei bei Werten von 10 bis 2.000 g/ha, vorzugsweise von 50 bis 2.000 g/ha. Auch der Zusatz von Stickstoffgaben wie Harnstoff, Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Mischungen davon ist häufig vorteilhaft.

Beispielsmäßig werden nachfolgend Formulierungen mit erfundungsgemäßen Kombinationen beschrieben.

Es lassen sich Glufosinate (250 – 500 g/ha) mit Paraquat (10 – 400 g/ha) zusammen mit Polyacrylaten (1 – 500 g/ha) einsetzen, um die Herbizidgesamt-wirkung gegenüber einer Kombination der beiden Wirkstoffe ohne ein geeignetes Polymer zu steigern.

Zur Verhinderung von antagonistischer Minderwirkung können Mischungen von Glufosinaten mit Diquat oder Paraquat mit bekannten Polymeren des Cetropon® - Typs der Rhodia GmbH oder des Reax®-Typs der Westvaco kombiniert werden. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere

5 Verbindungen mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumionen neutralisiert sind. Solche Tenside sind etwa unter dem Namen Genapol® LRO erhältlich.

10 Betainische Tenside sind etwa von der Goldschmidt AG unter dem Namen Tegotain® erhältlich.

Ebenfalls geeignet sind kationische Tenside, beispielsweise solche auf Basis quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und terziärer Sulfoniumsalze, beispielsweise Atlas® G3634 A der Uniquema.

Die Menge an Tensid liegt dabei bei Werten von 10 bis 2.000 g/ha, vorzugsweise von 50 bis 2.000 g/ha. Auch der Zusatz von Stickstoffgaben wie Harnstoff, Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Mischungen davon ist häufig vorteilhaft.

Beispielsmäßig werden nachfolgend Formulierungen mit erfundungsgemäßen Kombinationen beschrieben.

Es lassen sich Glufosinate (250 – 500 g/ha) mit Paraquat (10 – 400 g/ha) zusammen mit Polyacrylaten (1 – 500 g/ha) einsetzen, um die Herbizidgesamt-wirkung gegenüber einer Kombination der beiden Wirkstoffe ohne ein geeignetes Polymer zu steigern.

Zur Verhinderung von antagonistischer Minderwirkung können Mischungen von Glufosinaten mit Diquat oder Paraquat mit bekannten Polymeren des Cetropon® - Typs der Rhodia GmbH oder des Reax®-Typs der Westvaco kombiniert werden. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere

- 9 -

Herbizide, Adjuvantien wie beispielsweise Genapol® LRO oder Dünger wie beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Hamstoff.

Zur Verhinderung von antagonistischer Minderwirkung können Mischungen von 5 Glyphosaten mit Diquat oder Paraquat mit bekannten Polymeren des Geropon®.

Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere Herbizide, Adjuvantien wie beispielsweise Genapol® LRO oder Dünger wie beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Hamstoff.

Der Anteil der Wirkstoffe in den verschiedenen Formulierungen kann in weiten Bereichen variiert werden. Beispielsweise enthalten die Formulierungen etwa 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffe, etwa 90 – 10 Gew.-% flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% oberflächeneaktive Stoffe, wobei die Summe dieser Anteile 100 % ergeben soll.

Die erfundungsgemäß hergestellten Gemische mit Polymer, einem oder mehreren Wirkstoffen sowie den möglichen Adjuvantien und anderen Hilfsstoffen können als separate Tankmischung vorliegen, jedoch auch in anderen Formulierungen.

Als Formulierungsmöglichkeiten kommen dabei beispielsweise in Frage:  
Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), Suspensionskonzentrate (SC) auf Öl- oder Wasserbasis, wasserlösliche Konzentrate (SL), emulgierte Konzentrate (EC), Micro- und Macro-Emulsionen (EW/ME) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Ol-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionsemulsionen (SE), ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Staubbewitter (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierte Mikrokapseln und Wachs.

- 10 -

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl., 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3<sup>rd</sup> Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 10 2<sup>nd</sup> Ed., Darland Books, Caldwell N.J. H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2<sup>nd</sup> Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2<sup>nd</sup> Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, 15 "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben der erfundungsgemäßen Kombination außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fetalkohole, polyoxyethylierte Fettamine, Fetalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonates Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonates Natrium, dibutynaphthalinsulfonaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die Wirkstoffe in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftpfeilmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln sowie den erfundungsgemäß verwendeten Polymeren vermischt.

30

- 11 -

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen der Wirkstoff in Kombination mit Polymer in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xyol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Alkylarylpolyglykolether, die von para-Alkyl-phenol-ethoxyaten verschieden sind, Fettsäurepolyglykolester, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkyopolyether, Sorbitanester z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxyethylensorbitanester z.B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubmittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes in Kombination mit erfundungsgemäß einsetzbaren Polymeren mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis aufgebaut sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischnern unter Verwendung von wässrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen. Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes in Kombination mit erfundungsgemäß einsetzbarem Polymer auf adsorptionsfähigem, granuliertem Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen der Kombination mittels Klebemitteln, z.B. Zucker wie Pentosen und Hexosen oder auch Mineralölen, auf

- 12 -

die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in Kombination mit erfundungsgemäß einsetzbarem Polymer in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls im Mischungen mit Düngemitteln – granuliert werden.

Wasserdispersierbare Granulat werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtröcknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmixern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulaten siehe z.B. die Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3<sup>rd</sup> ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5<sup>th</sup> Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Daneben enthalten die genannten Formulierungen mit den erfundungsgemäß Kombinationen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Mischungen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, sowie

- 13 -

Antidots oder Safenem, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder für den Einsatz als Tankmischungen.

- Die erfundungsgemäßen Kombinationen weisen eine ausgezeichnete Wirksamkeit auf. Im Falle des Kombiniertens von Herbiziden mit Polymeren zu den erfundungsgemäßen Kombinationen weisen diese eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbar petenierende Unkräuter, die aus Samen oder Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffkombinationen gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob erfundungsgemäße Kombinationen im Vorsaat-, Voraufbau- oder Nachaufbauverfahren ausgebracht werden. Vorzugsweise werden die erfundungsgemäßen Kombinationen auf oberirdische Pflanzenteile appliziert.
- 15 Die erfundungsgemäßen Kombinationen können im Fall von herbiziden Wirkstoffen zum Beispiel zur Bekämpfung folgender Schadpflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen Sinapis, Galium, Stellaria, Matricaria, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Monochoria, Commalina, Sphenoclea, Aeschynomene, Heteranthera, Papaver, Euphorbia und Bidens.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Elytrigia, Sorghum, Apera und Scirpus.

- 30 Werden die die erfundungsgemäßen Kombinationen enthaltenden herbiziden Mittel vor dem Keimen appliziert, so wird entweder das Aufauen der Unkraut-

keimlinge vollständig verhindert, oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

- 5 Bei Applikation dieser die erfundungsgemäßen Kombinationen enthaltenden herbiziden Mittel auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufbauverfahren tritt ebenfalls rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumstop ein. Die Unkraupflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumss stadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ab, so daß auf diese Weise eine für Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfundungsgemäßen Kombinationen verhindert werden kann und auch damit verbundene quantitative und qualitative Ertragseinbußen.
- 10 Obgleich diese erfundungsgemäßen Kombinationen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, wird die Kulturpflanze nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt.
- 15 Diese Effekte erlauben unter anderem eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, die Schließung von Wirkungslücken, auch hinsichtlich resisterter Arten, eine schnellere und sicherere Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine komplete Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer oder wenigen Applikationen, und eine Ausweitung des Anwendungszeitraumes bei mehreren gleichzeitig anwesenden 20 Wirkstoffen.
- 20 Diese genannten Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch die erfundungsgemäßen 30 Kombinationen bezüglich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.

- 14 -

- 15 -

Darüber hinaus gestalten die erfundungsgemäßen Kombinationen in hervorragender Weise die Bekämpfung ansonsten resisterter Schadpflanzen.

Aufgrund ihrer agrochemischen Eigenschaften, vorzugsweise herbiziden, pflanzenwachstumsregulatorischen und Safener-Eigenschaften, können die bevorzugt in herbiziden Mitteln eingesetzten erfundungsgemäßen Kombinationen auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenz gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistzenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z.B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettstüre Zusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfundungsgemäßen Kombinationen in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reise, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.

Vorzugsweise können die erfundungsgemäßen Kombinationen in herbiziden Mitteln in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbicide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen

- 16 -

- beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z.B. EP-A-0 221 044, EP-A-0 131 624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen
- 5 - gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z.B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbicide vom Typ Glufosinate (vgl. z.B. EP-A-0 242 236, EP-A-0 242 246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharbstoffe (EP-A-0 257 993, US-A-5,013,659) resistent sind,
- 10 - transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle mit der Fähigkeit Bacillus thuringiensis-Toxine (Bi-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0 142 924, EP-A-0 193 259),
- 15 - transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettstüre Zusammensetzung (WO 9/13972).
- 20 Zahlreiche molekulärbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., Molecular Cloning. A. Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY, oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou,
- 25 "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431.
- 30 Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der oben genannten Standardverfahren können z.B. Basenaustausche vorgenommen, Tealsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt

- 17 -

werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptorien oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyme, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, zum anderen auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z.B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten.

Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell

um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibition homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Vorzugsweise können die erfundungsgemäßen Kombinationen in transgenen Kulturen eingesetzt werden, welche gegen Herbicide aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Glufosinate-ammonium oder Glyphosate-isopropylammonium und analoge Wirkstoffe resistent ist.

Bei der Anwendung der erfundungsgemäßen Kombinationen, insbesondere von solchen, die in herbiziden Mitteln sind, in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind; beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann; veränderte Aufwandmenge, die für die Mitzwendbarkeit mit solchen Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist; sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen zusätzlich erläutert.

In allen Beispielen wurden Samen bzw. Rhizomstücke mono- und dikotyler Schad- und Nutzpflanzen in Töpfen von 9 – 13 cm Durchmesser in sandiger Lehmeide ausgelegt und mit Erde bedeckt. Die Töpfe wurden im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen gehalten. Im Zweij- bis Dreiblattstadium, d.h. etwa 3 Wochen nach Beginn der Aufzucht, wurden die Versuchspflanzen mit den

- 18 -

- 19 -

erfindungsgemäßen Kombinationen in Form wässriger Dispersionen oder Suspensionen bzw. Emulsionen behandelt und mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die grünen Pflanzenteile besprüht. Die Töpfe wurden zur weiteren Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen gehalten. Die optische Bewertung der Schäden an Nutz- und Schadpflanzen erfolgte 2 – 3 Wochen nach der Behandlung.

#### Beispiel 1

- 10 Eine Mischung aus Glufosinat (300 g/ha) und Diquat (50 g/ha) wurde zur Desinfektion in Kartoffel- und Sonnenblumenkulturen sowie in einer sogenannten LL-Kultur (Liberty-Link) wie Mais als Beispiel für eine tolerante Kultur ausgetragen. Man beobachtete keine signifikante Wirkungssteigerung, wie sie bei der Ausbringung der Einzelkomponenten (Split) zu erwarten gewesen wäre.

#### Beispiel 1

- 15 Eine Mischung aus Glufosinat (300 g/ha) und Diquat (50 g/ha) wurde mit 30 g/ha Geropon®T36, (Herkunft: Rhodia GmbH) kombiniert und zur Desinfektion in Kartoffel- und Sonnenblumenkulturen sowie in einer sogenannten LL-Kultur wie Mais ausgetragen. Man beobachtete eine gegenüber Vergleichsbeispiel 1 deutlich erhöhte Wirkung.

#### Beispiel 2

- 20 Eine Mischung aus Glufosinat (300 g/ha) und Diquat (50 g/ha) wurde mit 60 g/ha Geropon®T36, (Herkunft: Rhodia GmbH) kombiniert und zur Desinfektion in Kartoffel- und Sonnenblumenkulturen sowie in einer sogenannten LL-Kultur wie Mais ausgetragen. Man beobachtete eine gegenüber Vergleichsbeispiel 1 deutlich erhöhte Wirkung.

- 20 -

#### Beispiel 3

- 25 Eine Mischung aus Glufosinat (300 g/ha) und Diquat (50 g/ha) wurde mit 90 g/ha Geropon®T36, (Herkunft: Rhodia GmbH) kombiniert und zur Desinfektion in Kartoffel- und Sonnenblumenkulturen sowie in einer sogenannten LL-Kultur wie Mais ausgetragen. Man beobachtete eine gegenüber Vergleichsbeispiel 1 deutlich erhöhte Wirkung.

- 1 -

Aventis CropScience GmbH

11. Mai 2000  
ACS61563 IB/HN/ht

Wirkstoff von etwa 0,001:1 bis ca. 1:0,001, vorzugsweise 0,01:1 bis 1:0,01, meist bevorzugt 0,1:1 bis 1:0,1, eingesetzt wird.

**Patentansprüche**

- 5 1. Kombination mindestens eines kationische funktionelle Gruppen aufweisenden agrochemischen Wirkstoffs mit einem anionischen Polymer unter Ausbildung von elektrostatischer Wechselwirkung zwischen diesen Komponenten zur kontrollierten Abgabe dieses Wirkstoffs.
- 10 2. Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Safenern, Acariziden, Molluskiziden und Nematiziden, insbesondere der Gruppe bestehend aus Herbiziden, Safenern und Pflanzenwachstumsregulatoren.
- 15 3. Kombination nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizide ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Glufosinat, Glyphosat, Paraquat, Diquat, Difenzquat, Metilsulfat, Mepiquat, Chlormequat und Bialaphos sowie an sich bekannten quaternisierten Formen dieser Wirkstoffe.
- 20 4. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in Wasser und/oder organischen Solventien löslich, dispergierbar und/oder emulgierbar ist, vorzugsweise in polaren protischen und/oder polaren aprotischen organischen Solventien und/oder Wasser löslich ist, meist bevorzugt in Wasser löslich ist und eine Aufnahme- oder Penetrationsrate von < 50 % in 24 h aufweist.
- 25 5. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht  $M_N$  des Polymeren bei Werten von  $\geq 500$ , vorzugsweise etwa 1.000 bis 1.000.000 liegt und dieses in einem Gewichtsverhältnis zu dem
- 5 6. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer funktionelle Gruppen aufweist, die ausgewählt sind aus Carboxylat- ( $\text{COO}^-$ ), Sulfonat- ( $\text{SO}_3^-$ ), Sulfat- ( $\text{OSO}_3^-$ ) oder Phosphonatgruppen ( $\text{P}(\text{O})\text{O}_2^2-$ ), vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Polymethylacrylaten, sulfonierte Lignin, sulfatiertem Lignin, Polyvinylacetat, Polycarbonaten, Polyester, Polyasparagaten, Phospholipiden, Polysacchariden und Stikaten.
- 10 7. Formulierung enthaltend eine Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6 sowie mindestens einem weiteren Bestandteil aus der Gruppe bestehend aus weiteren agrochemischen Wirkstoffen, Tensiden, Düngern sowie üblichen Additiven.
- 15 8. Formulierung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination aus einem Herbizid und einem Oligo- oder Polymer zusammen mit einem Safener und/oder einem Wachstumsregulator vorliegt.
- 20 9. Verwendung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder einer Formulierung nach Anspruch 7 oder 8 zur Unterdrückung von antagonistischen Wechselwirkungen bei der Applikation eines oder mehrerer agrochemischer Wirkstoffe zur Bekämpfung von Schadpflanzen.
- 25 10. Verwendung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder einer Formulierung nach Anspruch 8 oder 9 zur Erhöhung der Kulturselektivität bei der Applikation eines oder mehrerer agrochemischer Wirkstoffe zur Bekämpfung von Schadpflanzen.
- 30

- 3 -

11. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, insbesondere von Schadpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eine Formulierung nach Anspruch 9 oder 10 in an sich bekannter Weise appliziert wird.
- 5
12. Verfahren zur Herstellung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder einer Formulierung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit üblichen an sich bekannten Verfahren, vorzugsweise Lösen, Röhren oder Vermischen, mit einem geeigneten Polymer kombiniert und diese Kombination gegebenenfalls mit weiteren Wirkstoffen, Adjuvanten und Zusatzstoffen in die Formulierung eingebracht wird.
- 10

Aventis CropScience GmbH

11. Mai 2000  
ACS61563 IB/HN/Ht**Zusammenfassung**

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Kombination eines kationischen agrochemischen Wirkstoffs mit einem negativ geladenen funktionelle Gruppen aufweisenden anionischen Oligomer und /oder Polymer unter Ausbildung von elektrostatischer Wechselwirkung zur kontrollierten Abgabe dieses Wirkstoffs.
- 10 Diese Kombination erlaubt die Unterdrückung von antagonistischen Wechselwirkungen von verschiedenen Wirkstoffen untereinander sowie eine Erhöhung der Kulturselektivität.

- 1 -

11. Mai 2000  
ACS61563 IB/HN/Ht